

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Доклад на "VII Международной конференции по производству и эксплуатации изделий из сплавов благородных металлов". Екатеринбург. 26-28 октября 1999 г.)

А.А.Пупышев\*, А.К.Луцак\*\*

\*Уральский государственный технический университет

620002, Екатеринбург, Мира, 19

e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

\*\*ОАО "Екатеринбургский завод обработки цветных металлов"

620014, Екатеринбург, Ленина, 8

Кратко рассмотрено современное состояние методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, а также масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

**Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры "Физико-химические методы анализа" Уральского государственного технического университета.**

**Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.**

**Автор более 190 печатных работ.**

**Луцак Анна Константиновна - инженер лаборатории спектрального анализа ОАО "ЕзОЦМ".**

**Область научных интересов : исследование термохимических процессов в спектральных источниках, масс-спектрометрические методы определения примесей в благородных металлах.**

**Автор 13 опубликованных работ.**

### Пробоподготовка

Очень важный вопрос для каждого аналитика, в том числе и для спектроскописта, это получение чистой воды. Главное направление в современной аналитической технике – это очистка воды обратным осмосом при продавливании загрязненной воды через мембраны, удаляющие взвеси, ионы, органические молекулы и т. д. Процесс очистки обычной воды до высокочистой осуществляется в реальном масштабе времени, с достаточной скоростью, на небольших лабораторных аппаратах, с одновременным контролем качества воды по электросопротивлению. Наблюдение в действии таких очистителей вместо наших громоздких дистилляционных аппаратов и медленных ионообменных колонок высокой очистки оставляет неизгладимое впечатление.

Постепенно становятся практическими вопросы применения чистых комнат класса 1000, 100 и даже 10 при использовании высокочувствительных методов атомной спектроскопии и, особенно, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Класс 100 обозначает, например, наличие только 3,5 пылинок диаметром более 0,5 мкм в 1 литре воздуха. Наши экскурсии в лаборатории Германии и Франции показывают, что это действительно выполняется, как в варианте применения чистых боксов, где размещается система ввода пробы, так и в варианте чистых комнат, где можно вести пробоподготовку или размещать спектральный прибор. Применение чистых зон и комнат резко снижает поправку холостого опыта, пределы обнаружения и повышает воспроизводимость результатов

анализа.

Техника микроволнового вскрытия проб разнообразнейшего состава стала обычной в любой лаборатории вне нашей страны. Предлагаемые печи обычно рассчитаны на автоклавное вскрытие 0,1-1,0 г пробы и температуру до 200-250 °С. Они имеют, как правило, контроль основных параметров, автоматическое управление и регистрацию хода процесса в каждом автоклаве с помощью ЭВМ.

Но сейчас развивается и несколько иное направление – вскрытие при атмосферном давлении и воздействии сфокусированного микроволнового излучения. В этом случае легче подобрать материал посуды, объем колбы может быть 100-250 мл, резко расширяется круг применяемых реагентов и вскрываемых образцов, можно применять образцы массой до 10 г, можно автоматически добавлять реагенты во время процесса вскрытия. Основные области применения: экология, металлургия.

Новым словом в технике разложения особо плохо разлагаемых проб является озолитель высокого давления (**High Pressure Asher**), предложенный фирмой **Perkin-Elmer**. Он представляет собой большой автоклав с внутренним подогревом. В него помещают 14 емкостей с пробами и реагентами. Емкости закрыты простыми крышками. Автоклав заполняется азотом до давления 133 атм. Давление прочно прижимает крышки к емкостям, надежно уплотняя прокладку во время разложения. Затем производится обычный термический нагрев до максимальной температуры 320 °С. Давление продуктов реакции внутри емкостей уравнивается внешним давлением азота. Это позволяет резко упростить проблему герметизации емкостей, существенно повысить температуру и давление по сравнению с обычно применяемыми индивидуальными автоклавами для каждой пробы. Такое техническое решение дает возможность эффективного вскрытия керамики, пластмасс, угля, продуктов питания и благородных металлов. Например, образцы родия, рутения и иридия при совместной обработке HCl и KClO<sub>3</sub> полностью вскрываются в течение 3 часов. Емкости для проб изготовлены из кварца высокой чистоты, обеспечивающем минимальные загрязнения при кислотном вскрытии. При использовании фтористо-водородной кислоты применяют емкости из стеклоглассера. Объем сосудов от 15 до 90 мл.

#### Атомно-абсорбционная спектроскопия

В области атомно-абсорбционной спектроскопии

основные достижения связаны с полной автоматизацией измерений и реализацией многоэлементного анализа, что было проблемой для метода в предыдущие годы. Использование автоматов подачи пробы в пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет автоматически проводить градуировку прибора по определенному элементу, выполнять многочисленные анализы проб, корректировать градуировку, производить перераспределение проб, контролировать правильность выполнения анализа по контрольным образцам и заданным критериям, переходить к анализу другого элемента и вновь повторять все вышеуказанные операции.

Резко упростилась смена техники пламенной атомизации на электротермическую и наоборот. Так, например, в приборах серии **Analyst** фирмы **Perkin-Elmer** пламенный атомизатор выполнен единым блоком, легко отсоединяемым от прибора с автоматическим отключением всех газоподводящих шлангов. Электротермический атомизатор закреплен на поворотной штанге вместе с дозатором проб. Это позволяет легким поворотом, не поднимая обычные 20 кг, легко установить атомизатор в камеру прибора. Смена атомизатора занимает 1 минуту. В приборах **Analyst 700/800** той же фирмы впервые решен вопрос автоматической смены атомизаторов по команде с компьютера. После этого можно сразу производить измерения. Это резко облегчает труд аналитика и увеличивает производительность труда.

Удобными являются новые беспроводные лампы с полым катодом, имеющие встроенный счетчик часов работы и микросхему-опознаватель, по которой прибор сам настраивает основные условия анализа для данного элемента. Размещение до 6 ламп на турели позволило решить вопрос автоматической юстировки положения ламп на оптической оси.

Высокая стабильность и чувствительность современных электронных схем регистрации сигнала расширила динамический диапазон градуировочных графиков в атомно-абсорбционной спектроскопии до 2,5-3,0 порядков. Таким образом был устранен один из главных недостатков предыдущей аппаратуры реализации метода, когда этот диапазон составлял всего 1,0-1,5 порядка. Это открыло возможность для проведения одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа.

Применение плоскостных полупроводниковых детекторов с зарядовой связью позволило просто решить проблему одновременной регистрации

сигнала на разных спектральных линиях и теперь уже схема одновременного многоэлементного анализа в атомно-абсорбционной спектрометрии была проработана окончательно. В приборе **SIMAA 6000** фирмы **Perkin-Elmer** излучение от 4 источников света одновременно проходит через графитовую печь, полихроматор и попадает на площадку детектора. Возможно одновременное определение 4 элементов с близкими температурно-временными программами атомизации.

Техника пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии стала уже действительно рутинной в лабораториях. Обзор пользователей таких приборов при контроле производства благородных металлов, например, по фирме **Perkin-Elmer** показывает, что данные приборы применяются по всему циклу производства, включая анализ руд (методики с концентрированием), электролитических технологических растворов, полупродуктов, чистых металлов, спечсплавок.

Применение в пламенном варианте проточно-инжекционных систем позволяет проводить анализ высокосолевого раствора без засоления устройств ввода пробы, автоматически разбавлять растворы в потоке, автоматически добавлять матричный модификатор и буферные растворы, осуществлять отбор малых объемов проб, предварительно концентрировать растворы, отделять нежелательную основу пробы.

Повсеместной стала техника гидридообразования для определения таких трудных элементов, как мышьяк, селен, теллур, сурьма, висмут, олово. Атомизация осуществляется в кварцевой ячейке, нагреваемой пламенем или электротермическим нагревателем. Газофазная экстракция указанных элементов из больших объемов растворов позволяет снизить пределы обнаружения в 1000-10000 раз.

В области электротермической атомизации проб закрепились концепция **STPF** (температурно-стабилизированная печь с интегрированной платформой), включающая в качестве основных элементов использование печи поперечного нагрева, атомизацию с платформы, коррекцию не-селективного поглощения с помощью эффекта Зеемана, интегральный способ регистрации сигнала, применение матричных модификаторов для температурно-временного разделения моментов поступления аналита и матрицы в аналитическую зону графитовой печи. Одним из наиболее часто применяемых модификаторов являются соли палладия и некоторых других благородных металлов. По нашему мнению, необходима организация выпуска таких модификато-

ров в нашей стране.

В отдельное направление выделилось производство анализаторов для ртути. Такие анализаторы выпускаются многими фирмами за рубежом и в нашей стране. В большинстве приборов предусматривается возможность прямого анализа (практически без пробоподготовки) твердых и жидких образцов, широкий диапазон определяемых концентраций, очень низкие пределы обнаружения за счет концентрирования ртути амальгамированием.

Основные направления теоретических исследований в атомно-абсорбционной спектрометрии – изучение механизмов атомизации элементов, разработка теории действия неорганических и органических матричных модификаторов.

### **Атомно-эмиссионный спектральный анализ**

*Искровой разряд.* В области атомно-эмиссионного анализа из традиционных источников возбуждения наибольшее применение для экспрессного анализа металлов и сплавов, при наличии надежных стандартных образцов состава, находят искровые и комбинированные источники. Малогабаритные электронные искровые генераторы позволяют реализовать различные энергетические режимы искровых разрядов. Комбинированные источники реализуют одновременное наложение искрового и дугового разрядов, импульсно-комбинированных разрядов. Это позволяет подбирать оптимальные условия возбуждения спектров примесей в различных матрицах. В современных квантометрах возможно применение индивидуальных по каналам времен предварительного обжига и экспозиции. Системы регистрации с временной селекцией сигнала позволяют уменьшить шумы, исключив интегрирование темнового тока между соседними разрядами. Они дают возможность выбрать для каждого определяемого элемента временной интервал интегрирования сигнала внутри разрядного импульса и тем самым дополнительно уменьшить шумы и пределы обнаружения, повысить точность определений. На основе искровых источников создаются роботизированные установки спектрального анализа, контейнерные спектральные лаборатории. Последние можно размещать в любом месте достаточно грязного цеха, около печи, для которой необходимо проводить экспрессные анализы. Металлург опускает пробу в приемную щель и набирает шифр пробы. Далее весь цикл анализа выполняется автоматически. Не нужно делать дорогие системы пробо-



доставки. Условия работы спектральной аппаратуры внутри контейнерной лаборатории всегда комфортны.

На основе искровых источников производятся также разнообразные мобильные спектроанализаторы и портативные малогабаритные переносные анализаторы, имеющие вес менее 3 кг, но позволяющие выдавать результаты в концентрациях.

**Индуктивно-связанная плазма.** Продолжается развитие и успешное применение в качестве источника возбуждения спектров индуктивно-связанного разряда. Такие приборы позволяют, в отличие от приборов с искровым источником возбуждения спектров, контролировать весь цикл производства благородных металлов. Наибольший прогресс здесь заметен вновь для приборной части метода. В первую очередь необходимо отметить возможность радиального и аксиального обзора плазмы, что существенно расширяет методические возможности аналитика. Увеличен диапазон используемых длин волн в ультрафиолетовую область до 120 нм, хотя аналитических линий там не слишком много. Очень привлекательно применение автономных систем очистки спектрометров от кислорода, что резко снижает расходы на эксплуатацию приборов.

Продолжают интенсивно разрабатываться и применяться в качестве приемников излучения твердотельные детекторы с накоплением или переносом заряда. Эти детекторы представляют собой плоские матрицы с чувствительными ячейками (пиксели) микронных размеров. Такие матрицы содержат десятки тысяч ячеек. Данная матрица, позволяя осуществлять фотоэлектрическую регистрацию спектра, обладает свойством фотопластинки в возможности пространственного разнесения спектров. Применение таких матриц вместо фотоэлектронных умножителей позволяет резко уменьшить габариты спектральных приборов и упростить их конструкцию. Появляется возможность выведения для каждого определяемого элемента нескольких спектральных линий (допустим 5), визуализировать спектр. При использовании спектрального прибора среднего и высокого разрешения на 1 спектральную линию приходится от 3 до 10 элементарных ячеек матрицы. Это дает возможность при выводе информации на ЭВМ легко определять значение величины сигнала в максимуме пика, интегрировать сигнал, выбирать точки для измерения фона, корректировать спектральные наложения и др. Такие детекторы обладают очень малыми шумами и высокой чувствитель-

ностью. Отмечается, что за последние 5 лет, благодаря использованию и совершенствованию данных детекторов, предел обнаружения в методе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой понизился на порядок. Динамический диапазон таких детекторов сейчас составляет около 8 порядков, погрешность измерения менее 1 %. Основное применение – одновременный многоэлементный атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ.

Для спектрометров с индуктивно-связанной плазмой предложены разнообразнейшие системы ввода жидких, твердых и газообразных проб. Наиболее часто применяются традиционные пневматические распылители, выполненные полностью из коррозионностойких материалов. Сейчас предлагаются микрораспылители со скоростью подачи 10-100 мкл/мин для малых расходов пробы, распылители прямого ввода для снижения загрязнений от распылительной камеры, ультразвуковые распылители с системами десольватации, позволяющие снизить пределы обнаружения до 10 раз, уменьшить нагрузку от растворителя на плазму, обеспечить возможность анализа органических растворов. Лазерная абляция применяется для ввода образцов твердых тел в плазму без разложения проб. Наиболее часто такие устройства приобретаются производителями благородных металлов и сплавов на их основе. Электротермическое испарение проб в плазму позволяет вести анализ суспензий.

Все перечисленные выше возможности реализованы, например, в приборах серии **Optima** фирмы **Perkin-Elmer**. Отсутствие необходимости иметь аттестованные государственные стандартные образцы на контролируемые этим методом продукты делает возможным применять подобные приборы для контроля всего цикла производства благородных металлов: анализ состава сырья, лома цветных металлов, технологических растворов, чистых металлов, разнообразнейших сплавов.

Основные теоретические работы в данном направлении связаны с изучением термодинамических процессов в плазме, начиная от десольватации аэрозоля до стадий возбуждения и ионизации атомов, излучения спектральных линий. Нерешенных вопросов здесь пока очень много. Основные сложности связаны с отклонениями некоторых зон плазмы от локального термодинамического равновесия, что резко затрудняет теоретическое описание процессов.

**Тлеющий разряд.** Очень много исследовательских и практических работ сейчас публикуется в

мире по тлеющему разряду. Атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом успешно применяется в последние годы для контроля состава компактных объектов, успешно конкурируя с традиционным использованием искрового возбуждения. Особое внимание привлекают у аналитиков более низкие пределы обнаружения, высокая точность, меньшая степень влияния состава и структуры пробы на результаты анализа, узкие спектральные линии, возможность высокочувствительного определения азота, кислорода, углерода и серы, возможность проведения послойного анализа. Наиболее известные приборы этого направления выпускает фирма **Leco**.

Рассматривается возможность реализации тлеющего разряда не только в аргоне, но и в других газах, что позволяет изменять характеристики катодного распыления слоя пробы. Реализован в практических приборах способ проведения профилирования состава пробы по глубине. В последнем случае происходит последовательное катодное распыление поверхности пробы, с одновременным контролем интенсивности спектральных линий и полуколичественным анализом. Это крайне необходимо для изучения состава и толщины различных покрытий. Эти возможности реализованы в приборе **SA-2000** фирмы **Leco**.

Развивается тлеющий радиочастотный разряд, позволяющий контролировать элементный состав различных непроводящих объектов, в том числе и разнообразных пластмасс.

Успешно развивается и теория данного спектрального источника. Основные направления исследований: теоретическое и экспериментальное изучение условий поступления пробы в разряд, процессы возбуждения спектров, возможности повышения чувствительности и точности анализа.

### **Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой**

Наибольший прогресс наблюдается в области масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Этот сравнительно молодой высокочувствительный аналитический метод многоэлементного анализа продолжает стремительно развиваться и во всем мире он стал уже рядовым, причем во многих ведущих лабораториях уже сменилось несколько поколений таких спектрометров. Основные преимущества данного метода анализа:

1. Высочайшая чувствительность и низкий уровень фона. Для большинства элементов предел обнаружения составляет менее 0,001 мкг/л.
2. Возможность регистрации любого элемен-

та Периодической таблицы.

3. Очень широкий линейный динамический диапазон градуировочного графика – до 8 порядков величины.

4. Быстрый многоэлементный количественный анализ с относительной погрешностью до 3%.

5. Очень быстрый (3-5 мин.) безэталонный полуколичественный анализ на 70-80 элементов с относительной погрешностью 10-30%.

6. Изотопный анализ с относительной погрешностью 0,5 % и изотопной чувствительностью лучше  $1 \cdot 10^{-6}$  на соседних массах.

7. Полный компьютерный контроль процесса настройки приборов, оптимизации их параметров и анализа.

8. Возможность круглосуточной работы в условиях заводских аналитических лабораторий.

Недостатки метода:

1. Ограниченная чувствительность по легким элементам и элементам, имеющим высокие потенциалы ионизации.

2. Сильные спектральные помехи от изобарных изотопов, молекулярных компонентов плазмы (полиатомные ионы).

3. Матричные помехи, приводящие к дискриминации аналитического сигнала.

4. Трудности промывки распылительной системы из-за высокой чувствительности метода.

5. Высокие расходы аргона (но они одинаковы с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой).

6. Большая стоимость прибора и необходимость высокой квалификации аналитика.

Экспериментальные и теоретические разработки последних лет направлены на преодоление именно этих недостатков.

Очень много усилий затрачено на снижение спектральных помех. В первую очередь для этих целей используются сложные и дорогие приборы высокого разрешения с магнитным сектором. При разрешении порядка 10000 они позволяют устранить большинство спектральных наложений, а при разрешении 300, как у обычно применяемых квадрупольных масс-анализаторов, эффективность анализатора с магнитным сектором резко увеличивается и предел обнаружения понижается практически на 2 порядка. Улучшение спектрального разрешения повышает точность анализа. Поэтому такие спектрометры ценятся аналитиками и применение их в зарубежных лабораториях является уже обычным.

Несколько лет назад для уменьшения спектральных влияний и резкого улучшения возможности определения Mg, Ca, K, Fe, Cr при исполь-

зовании обычных квадрупольных масс-спектрометров было предложено использовать режим "холодной плазмы". При понижении мощности генератора плазмы до 600-800 Вт и повышении скорости потока аэрозоля до 1,1-1,2 л/мин температура плазмы уменьшается до 3000-4000 К. При этом эффективность образования аргонсодержащих полиатомных ионов резко снижается, существенно уменьшается спектральное наложение данных ионов и появляется возможность определения вышеуказанных элементов в обычных квадрупольных масс-спектральных приборах низкого разрешения. Недостатком этого способа является необходимость определения разных элементов при использовании двух разных режимов прибора, т. е. не одновременно. Кроме того, при понижении температуры плазмы резко возрастают матричные ионизационные влияния.

Несколько раньше было предложено использовать для устранения полиатомных наложений так называемую гексапольную ячейку между интерфейсом и масс-анализатором, заполненную инертным газом типа гелия. При столкновении ионов с гелием энергия ионов снижается до менее 1 эВ, это улучшает разрешение и форму спектрального пика. В случае использования магнитных спектрометров отпадает необходимость в двойной фокусировке.

Однако сейчас для решения данной проблемы предложено более кардинальное решение: спектрометры с динамической реакционной ячейкой (**DRC**). После интерфейса ионный поток попадает в динамическую реакционную ячейку, заполненную молекулярным газом, поступающим с определенной скоростью. В результате обмена зарядами между основными ионами из плазмы и газом, заполняющим ячейку, резко ослабляется интенсивность ионных пиков  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{AgOH}$ ,  $\text{ArCl}$ ,  $\text{ArF}$ ,  $\text{Ar}_2$ . Это дает возможность с высокой чувствительностью определять такие элементы как  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Se}$ , поскольку спектральные помехи от аргонсодержащих ионов отсутствуют. Таким образом, за счет реакционной ячейки улучшается спектральное разрешение масс-спектрометра. При этом сохраняется возможность одновременного определения других элементов. Динамическая реакционная ячейка реализует принцип химического разрешения. Фирмой **Perkin-Elmer** выпущен первый серийный прибор **ELAN 6100 DRC**, реализующий данный принцип.

Расширяется использование времяпролетных масс-спектрометров в сочетании с плазмой ин-

дуктивно-связанного разряда или тлеющего разряда. Нужно отметить, что данные масс-спектрометры, являясь высокоскоростными (до 30000 спектров в секунду), остаются единственными из всех приборов с индуктивно-связанной плазмой, обеспечивающими реальный одновременный многоэлементный и многоизотопный анализ. Эти приборы имеют хорошие перспективы по снижению матричных влияний в ионном пучке. Они успешно применяются в сочетании с газовыми и жидкостными хроматографами, позволяя в реальном масштабе времени идентифицировать состав фракций, выходящих из хроматографических колонок. Основным производителем подобных приборов является фирма **Leco**.

Очень успешно развиваются разнообразные системы ввода проб (пневматические, ультразвуковые и термораспылители, микроаспылители, распылители прямого ввода, системы десольватации, сменные распылительные системы, лазерная абляция с использованием оптических квантовых генераторов ультрафиолетового диапазона, электротермическое испарение и разделение компонентов проб, применение различных вариантов газовой экстракции). Весьма перспективным для анализа компактных проб представляется сочетание масс-спектрометрии с источниками тлеющего разряда.

Основные направления исследований: процессы образования и транспорта ионов, возможности снижения матричных влияний, устранение вторичных разрядов, улучшение характеристик интерфейсов, возможности плазм гелия и смешанных газов, повышение точности элементного и изотопного анализа. Необходимо отметить, что сейчас сложилась интересная ситуация: мы имеем прекрасные аналитические приборы, однако физические и термохимические процессы, происходящие в них, изучены слабо. Это пока несколько сдерживает развитие метода.

Как видно из этого краткого обзора, направления развития современного атомного спектрального анализа весьма разнообразны. Имеются огромные достижения в практической и теоретической части, осваиваются перспективные области. При этом следует заметить, что еще несколько лет назад мы даже не знали о большинстве этих областей. К сожалению, развитие современного атомного спектрального анализа идет, в отличие от прошлых лет, практически без участия нашей страны, хотя и с активным участием российских ученых, активно работающих в зарубежных фирмах.